

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329570 A** ✓(43) Date of publication of application: **29.11.94**

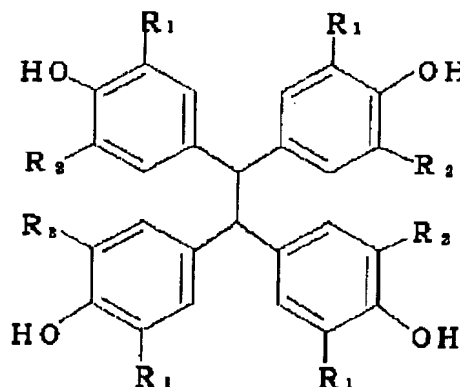
(51) Int. Cl.

**C07C 39/367**(21) Application number: **05145574**(22) Date of filing: **25.05.93**(71) Applicant: **NIPPON SODA CO LTD**(72) Inventor: **SUZUKI HIROYUKI  
ICHIKAWA TAKAKO****(54) NEW INCLUSION COMPOUND AND ITS  
PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an inclusion compound useful for selective separation, chemical stability, non-volatilization, powdering, etc., having excellent wide range properties of guest compound and inclusion properties, comprising tetrakis(fluorohydroxyphenyl) ethane as a host compound.

**CONSTITUTION:** An inclusion compound comprises a compound of the formula ( $R^1$  and  $R^2$  are H or F and not H at the same time), namely a tetrakis(fluorohydroxyphenyl)ethane such as 1,1,2,2-tetrakis(3-fluoro-4-hydroxyphenyl) ethane as a host compound. A guest compound to be included in the host compound is water, alcohols, ketones, ethers, acetic esters, nitrogen-containing heterocyclic compounds, organic acids, purified oils, perfume, etc.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 29, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1995-048776

DERWENT-WEEK: 199507

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Tetrakis-fluoro hydroxy-phenyl ethane derivs. - form inclusion complexes  
for selective sepn. and chemical stabilisation, etc.

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIPPON SODA CO

NIPS

## PRIORITY-DATA:

1993JP-0145574

May 25, 1993

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 06329570 A

November 29, 1994

N/A

012

C07C039/367

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-NO

JP06329570A

May 25, 1993

1993JP-0145574

N/A

INT-CL (IPC): C07C 39/367

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06329570A

## BASIC-ABSTRACT:

Inclusion cpds. of tetrakis(fluorohydroxyphenyl)ethane derivs. of formula (I) as  
host cpd. are new. R1, R2 = H or F; provided that R1 and R2 are not both H.

USE/ADVANTAGE - (I) can make inclusion cpds. with a wide variety of organic cpds.  
as guest cpd. and are useful for selective separation, chemical stabilisation,  
non-volatilisation and pulverising. The prepn. of the cpds. is easy and effective.

In an example, glyoxal and 2-fluorophenol were reacted to give 1,1,2,2-tet  
rakis-(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)ethane.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/13

TITLE-TERMS: TETRAKIS FLUORO HYDROXY PHENYL ETHANE DERIVATIVE FORM INCLUSION  
COMPLEX SELECT SEPARATE CHEMICAL STABILISED

DERWENT-CLASS: E14

CPI-CODES: E10-E02D1;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329570

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 39/367

識別記号

庁内整理番号

8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-145574

(22)出願日 平成5年(1993)5月25日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 鈴木 啓之

千葉県市原市五井南海岸12-8 日曹化成  
株式会社内

(72)発明者 市川 多加子

千葉県市原市五井南海岸12-8 日曹化成  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 東海 裕作 (外1名)

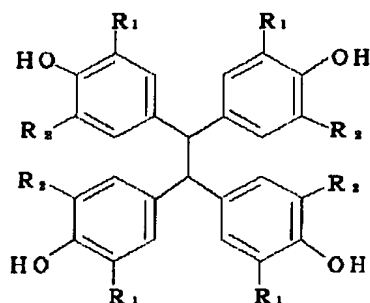
## (54)【発明の名称】 新規包接化合物及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】広範囲のゲスト有機化合物を包接し、かつ選択的分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野において有用である新規な包接化合物を提供することを目的とする。

【構成】一般式化1で示されるテトラキス(フルオロヒドロキシフェニル)エタンをホスト化合物とする包接化合物及びその製造法。

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々水素原子又はフッ素原子を示す。但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>がともに水素原子である場合を

除く。)

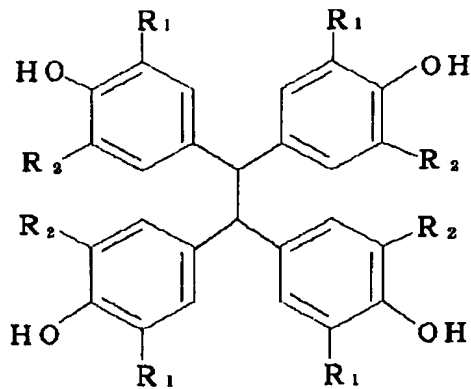
【効果】本発明のホスト化合物は、従来知られていたテトラキス(ヒドロキシフェニル)エタン等では包接が不可能であった酢酸等の有機酸や水等も包接化することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で示されるテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタンをホスト化合物とする包接化合物。

## 【化1】



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々水素原子又はフッ素原子を示す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がともに水素原子である場合を除く。）

【請求項2】 請求項1に記載のテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタンのホスト化合物と、ゲスト有機化合物とを反応してなることを特徴とする包接化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規包接化合物に係り、更に詳しくはテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタンをホスト化合物とする包接化合物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 包接化合物は、ホスト分子の作る空洞内にゲスト分子が入り込んだ構造を有する化合物であり、近年、選択分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野における応用が期待されている。

【0003】 従来の包接化合物としては、例えば、特開昭61-53201号公報には、1, 1, 6, 6-テトラフェニル-2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジオール、又は1, 1-ジ(2, 4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オール、特開昭62-22701号公報には、1, 1'-ビス-2-ナフトールをそれぞれホストとして、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CMI)等をゲストとするもの等が知られている。

【0004】 又、テトラキスフェノール類をホストとする包接化合物は、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンをホストとするものが知られている(Tetrahedron Letters, 33(42), 6319(1992). 参照)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 上述の固相系包接化合物の主流を占めている方法論は、水素結合等による分

2

子間（ホスト-ゲスト）相互作用であるが、この作用を利用した包接化の場合、ゲスト化合物が持つ特性、例えばプロトンドナーかアクセプターか、又は酸性か塩基性か等によってその包接能が著しく左右される。

【0006】 本発明は、このような実情からみてなされたものであり、広範囲のゲスト有機化合物を包接し、かつ選択的分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野において有用である、テトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタン類をホストとする新規な包接化合物を提供することを目的とする。

【0007】 また同時に従来の包接化合物の製造方法における以下のような製造上の諸問題点、

1) 溶媒の種類によっては、包接化合物を生成しないか又は分子を包接せずに溶媒を包接し、溶媒が包接した化合物が得られる。

2) 包接化合物を生成する溶媒であっても、ゲスト分子の包接化合物を析出させるためには、温度、ホスト/ゲストの仕込み比及び濃度、攪拌等の条件が限定されるため、包接化合物の合成、単離条件設定が難しい。

3) ホスト化合物ベースでの回収率が100%とはならない。を解決し、簡単でかつ効果的な包接化合物の製造方法をも提供することを目的とする。

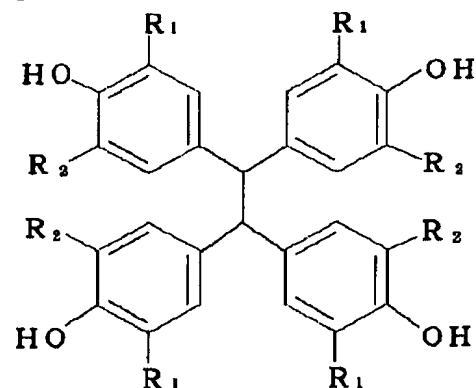
## 【0008】

【問題点を解決するための手段】 本発明は上記の問題点を解決すべく鋭意研究をした結果、特定のテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタン類のホスト化合物が、水、若しくは酸性、塩基性問わず広範囲の有機化合物と容易に安定した包接化合物を形成すること、このホスト化合物を直接ゲストとする有機化合物の含有液に入れて反応させることにより、新規な包接化合物が極めて効率的に生成することを見出し、本発明を完成した。

【0009】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明は、一般式2で示されるテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタンをホスト化合物とする包接化合物である。

## 【0010】

## 【化2】



【0011】 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々水素原子又はフッ素原子を示す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がともに水素原子で

ある場合は、公知であり除かれる。また、ベンゼン環の2位にはアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が置換されていてもよい。

【0012】本発明の包接化合物のホスト化合物であるテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタン類としては、例えば、テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）エタン、テトラキス（5-クロロ-3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（5-ブロモ-3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）エタン、テトラキス（3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル）エタン等を挙げることができる。

【0013】本発明の包接化合物は、通常、ゲストとなる有機化合物とホストとなる本発明のテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタン類とを、場合によっては不活性溶媒存在下に常温～100℃で数分間～数時間攪拌して反応させることにより、新規な包接化合物を得ることができる。

【0014】本発明のテトラキス（フルオロヒドロキシフェニル）エタンに包接される有機化合物としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、エチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等の酢酸エステル類、置換されていてもよいピリジン、置換されていてもよいピロール、置換されていてもよいピリダジン、置換されていてもよいイミダゾール、置換されていてもよいピラゾール等の含窒素ヘテロ環化合物、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、スルファミン酸等の有機酸、5-クロロ-2-メチル-3-オン、ヒノキチオール、シネオール、チモール、メントール、テルピネオール、ボルネオール、ノボル、シトラール、シトロネオール、シトラネオール、リナロール、ジメチルオクタノール、キンモクセイ、ジャスミン、レモン等の精油、香料類などを例示することができる。

【0015】以下、本発明を実施例に沿って更に詳細に説明する。

（実施例1）ホスト化合物：TEP-F4（1, 1, 2, 2-テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン）の合成

攪拌棒、温度計、滴下ロートを備えた200ml-4口フラスコに、グリオキサール40%水溶液7.26g

（0.05mol）と2-フルオロフェノール23.5

4g（0.21mol）を仕込み、攪拌しながら濃硫酸／磷酸（=3/1v/v）50mlを、滴下温度0～2℃で2時間かけて滴下した。ついで0℃でそのまま1時間攪拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を300mlの水にそそぎ込み、ついで70℃に加温、析出した固体を濾取した。この固体をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥させて、白色の粉末12.5g（収率52.0%）を得た。このものが1, 1, 2, 2-テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタンであることを赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルにより確認された。得られたTEP-F4の $^1\text{H}$ -NMR、及びIRスペクトルを図1及び図2にそれぞれ示す。

【0016】（実施例2）試料：1～6及び8～12の製造

ホスト化合物としてTEP-F4（1, 1, 2, 2-テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン）2.13mmol（1.0g）を、ゲストとした有機化合物10ml中に加えて、TEP-F4が完全に溶解した後さらに所定の時間反応させた後、この反応液を室温で放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別後、室温にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、1～6及び8～12を得た。

【0017】尚、包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。得られたTEP-F4の各種有機化合物の包接体のIRスペクトルを図3～図13に示す。また、本実施例の包接化合物製造条件及び包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト／ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に纏めて示す。

【0018】（実施例3）試料：7の製造

ホスト化合物としてTEP-F4（1, 1, 2, 2-テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン）2.13mmol（1.0g）を、ゲスト化合物のテトラヒドロフラン10ml中に加え、テトラヒドロフランが煮沸するまで加熱攪拌した後、反応液を室温まで放置して結晶を析出させた。結晶を濾別後、室温にて真空乾燥を行い包接化合物である試料7を得た。

【0019】尚、包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件及び包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト／ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に示す。

【0020】（実施例4）試料：13～16の製造

メタノール5ml中にTEP-F4（1, 1, 2, 2-テトラキス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）エタン）2.13mmol（1.0g）を加え、TEP-F4が完全に溶解するまで加温しながら攪拌した。これにゲストとした有機化合物5mlを徐々に滴下し、所定の温度、時間、攪拌しながら反応させた後、この反

応液を室温で放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別後、室温にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、13~16を得た。尚、包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件及び包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に纏めて示す。

【0021】(実施例5) 試料：17の製造  
水10ml中にTEP-F4 (1, 1, 2, 2-テトラキス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エタン) 2.13mmol (1.0g) を加え、80℃で30分、TEP-F4が完全に溶解するまで攪拌する。こ

CM I (5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン) : 10.1 wt%

MI (2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン) : 3.8 wt%

残部： 塩化マグネシウム+硝酸マグネシウム+水

【0023】(実施例6) 試料：18~20の製造  
メタノール 5ml中にTEP-F4 (1, 1, 2, 2-テトラキス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エタン) 2.13mmol (1.0g) を加え、TEP-F4が完全に溶解するまで加温しながら攪拌した。これにゲストとしたい有機化合物 5ml (ヒノキチオールの場合は2g) を徐々に滴下又は添加し、所定の温度、時間、攪拌しながら反応させた後、この反応液を室温で放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別後、室温 ※

\* こへケーソンWT (ローム&ハース社製) 20g (CM I として11.4mmol) を徐々に滴下し、25℃で24時間攪拌しながら反応させた。次いで、この液を室温でしばらく静置した後、析出物を吸引濾過し、濾物を室温にて真空乾燥して淡黄色粉末の試料、17を得た。

尚、包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件及び包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に示す。

【0022】注) 実施例5で使用した水溶性殺菌剤 (ケーソンWT) の分析値は、下記のとおりである。

※にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、18~20を得た。

【0024】尚、包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件及び包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に纏めて示す。

【0025】

【表1】

表 1.

試 験 号	ホスト化合物	ゲスト化合物	反応条件		包装化合物		
			反応溶媒	温度 (℃)	時間 (分)	ゲスト/ホスト (モル比)	ゲスト再放出温度 (℃)
1	TEP-F4	水	—	90	30	3.0	52
2	"	エタノール	エタノール	60	5	3.0	55
3	"	1-プロパノール	1-プロパノール	80	5	2.0	75
4	"	2-プロパノール	2-プロパノール	70	5	3.0	55
5	"	アセトニトリル	アセトニトリル	60	15	2.0	104
6	"	アセトン	アセトン	40	3	2.0	71
7	"	テトラヒドロフラン	テトラヒドロフラン	50	5	4.0	75
8	"	1,4-ジオキサン	1,4-ジオキサン	90	5	4.0	77
9	"	酢酸エチル	酢酸エチル	60	5	4.0	100
10	"	ピリジン	ピリジン	80	5	1.0	99
11	"	ピロール	ピロール	80	5	3.0	69
12	"	酢酸	酢酸	80	5	4.0	71
13	"	アセトン	メタノール	40	3	1.5	70
14	"	アセトニトリル	"	50	5	2.0	100
15	"	ピリジン	"	50	5	4.0	100
16	"	ピロール	"	50	5	2.0	80
17	"	ケーソンWT	—	80	30	CMI:W=0.8:0.2 <sup>1)</sup>	185
18	"	ヒノキチオール	メタノール	40	15	3.5	156
19	"	シネオール	"	40	15	4.0	88
20	"	チモール	"	40	15	1.0	131

TEP-F4: 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エタン

1) : 容量比

## 【0026】

【発明の効果】本発明のテトラキス (フルオロヒドロキシフェニル) エタン類は、ベンゼン環のフェノール性水酸基のオルト位又はメタ位にフッ素原子が置換された化合物である。かかるフッ素原子の導入によりフェノール性水酸基の酸性度が高められる。従って、従来知られて

\*いた、テトラキス (ヒドロキシフェニル) エタン (TEP, Tetrahedron Letters, 33(42), 6319(1992).) では、包装化が不可能であった酢酸等の有機酸や水等も包装化することができるようになった。

【0027】従って、本発明のテトラキス (フルオロヒドロキシフェニル) エタン類をホストとしてさらに広範

困なゲスト有機化合物の選択分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化が可能となるるので、幅広い技術分野へ適用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTEP-F4の $H^1$ -NMRスペクトル図。

【図2】本発明のTEP-F4のIRスペクトル図。

【図3】TEP-F4に水が包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図4】TEP-F4に2-プロパノールが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図5】TEP-F4にアセトニトリルが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図6】TEP-F4にテトラヒドロフランが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

\*【図7】TEP-F4に1,4-ジオキサンが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図8】TEP-F4に酢酸エチルが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図9】TEP-F4にピリジンが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図10】TEP-F4に酢酸が包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図11】TEP-F4にCMIが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

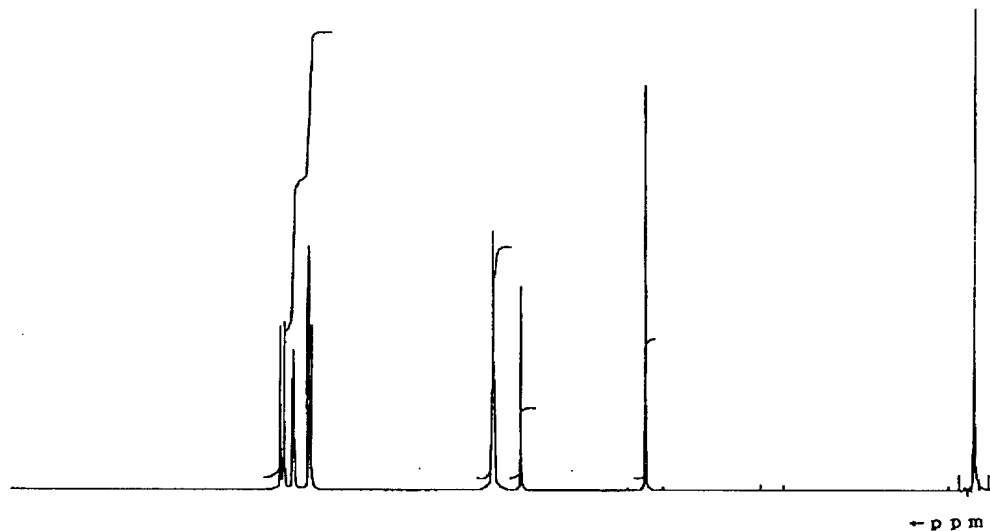
【図12】TEP-F4にヒノキチオールが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

【図13】TEP-F4にチモールが包接した包接化合物のIRスペクトル図。

\*

【図1】

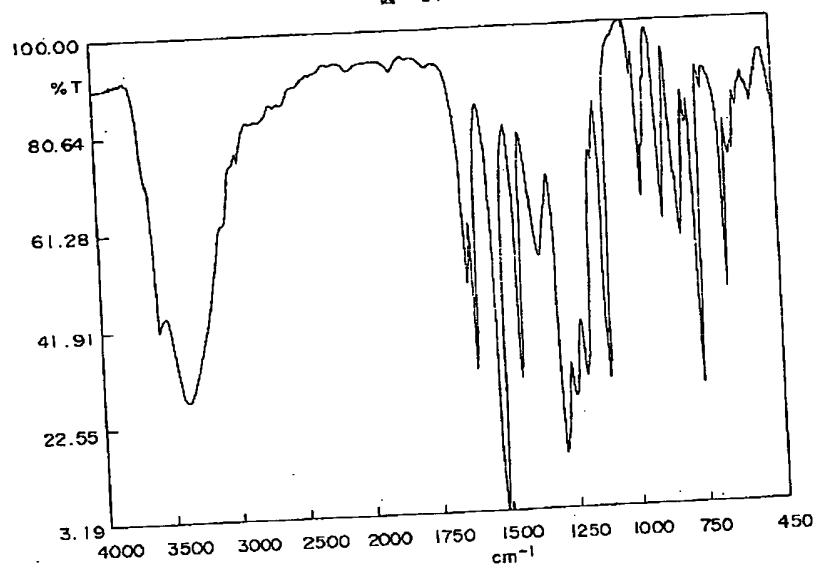
図 1.





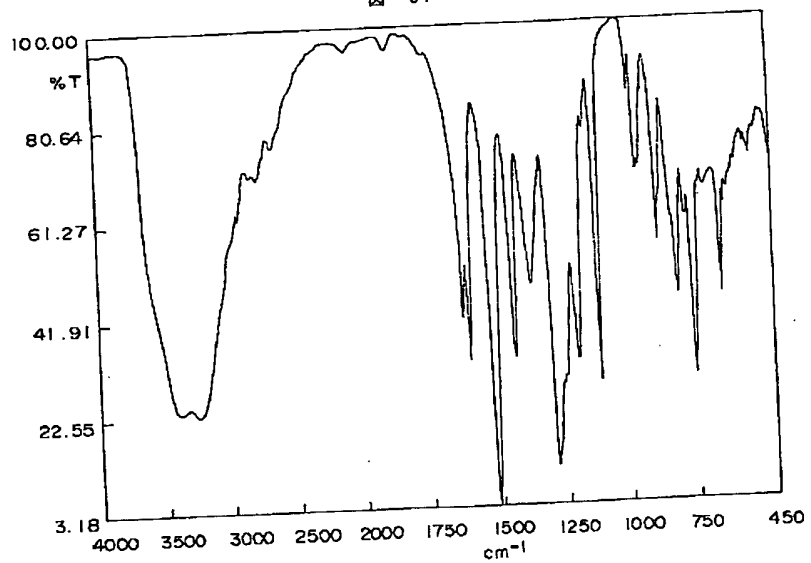
【図2】

図 2.



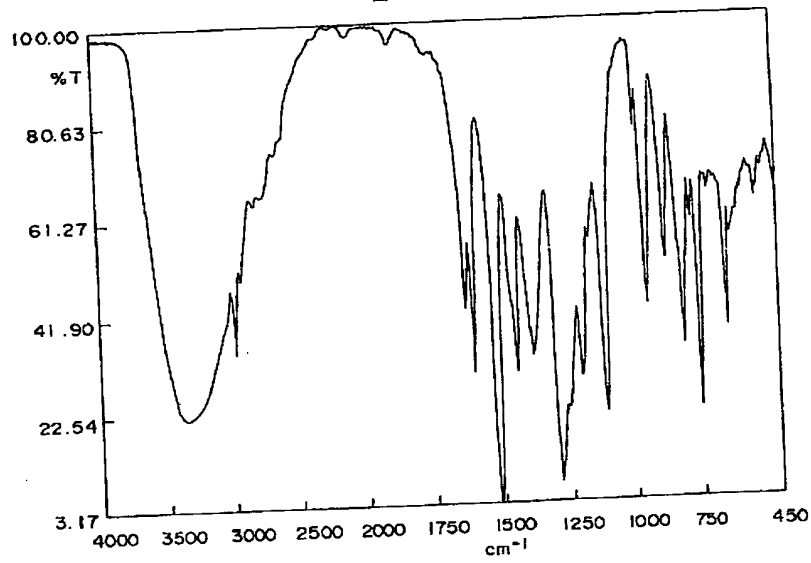
【図3】

図 3.



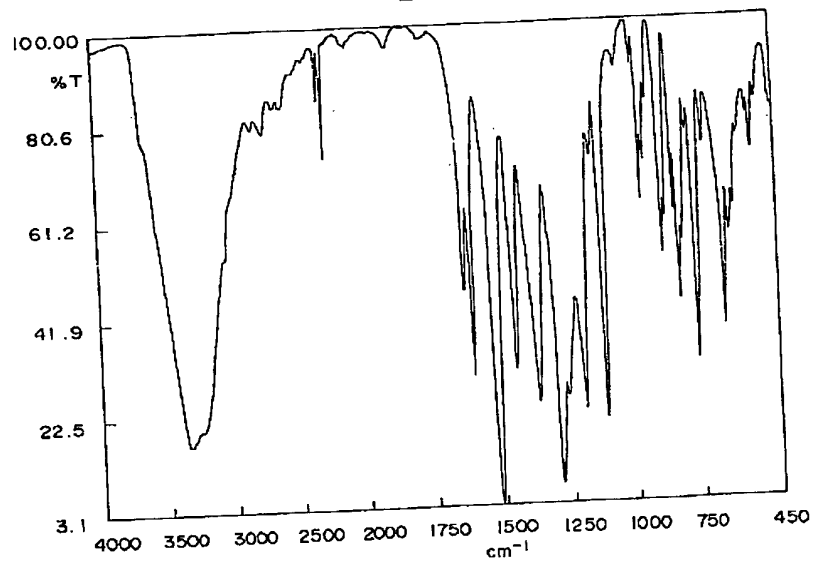
【図4】

図 4.



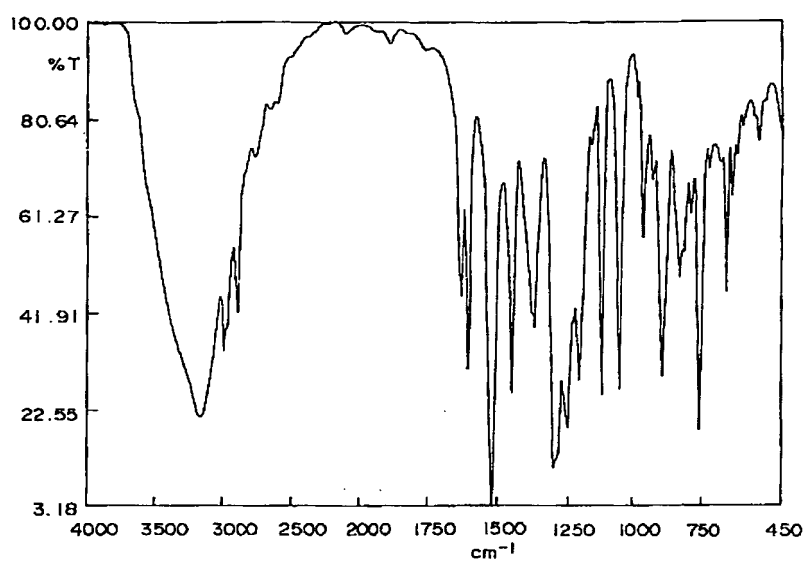
【図5】

図 5.



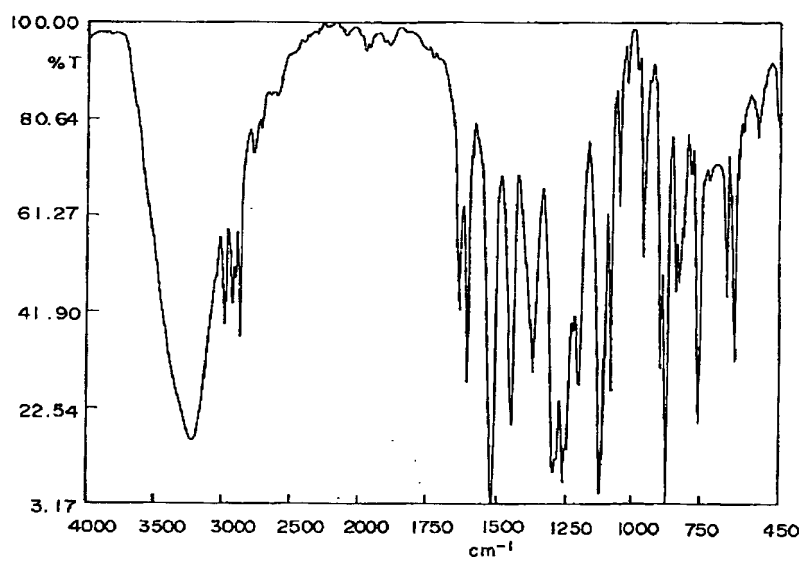
【図6】

図 6.



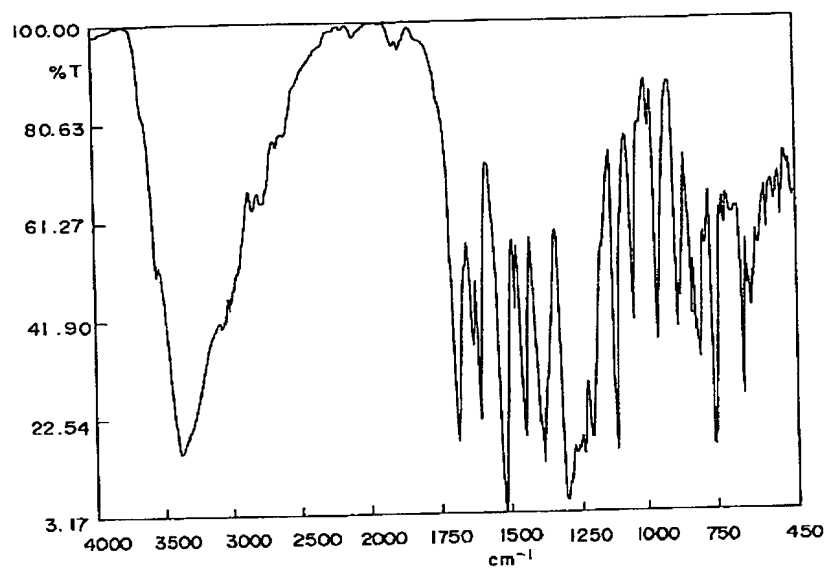
【図7】

図 7.



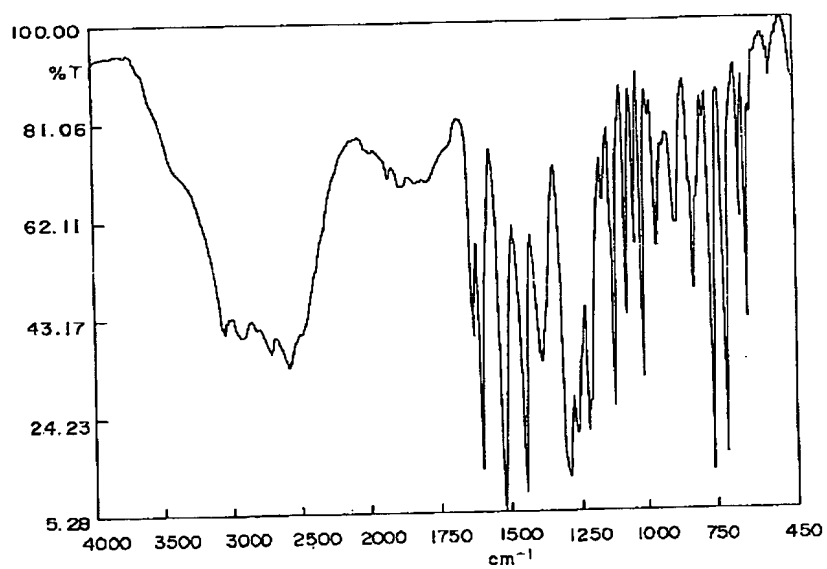
【図8】

図 8.



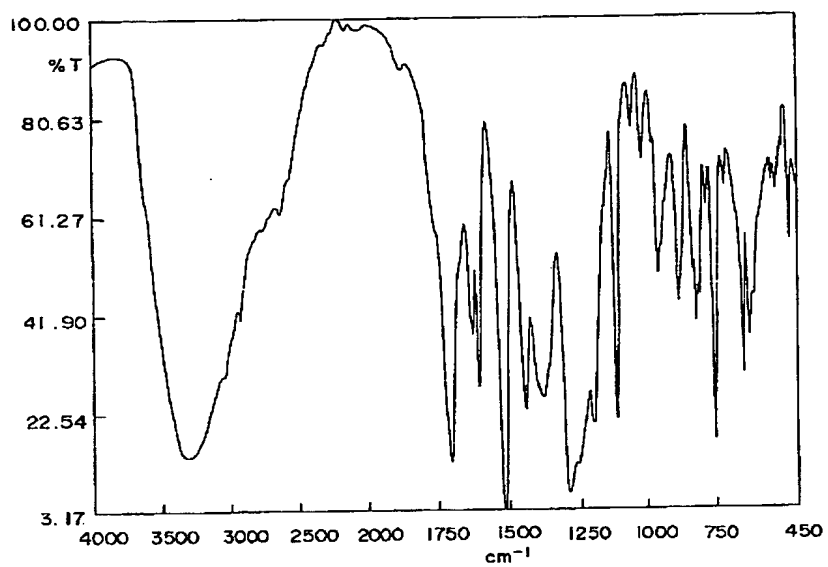
【図9】

図 9.



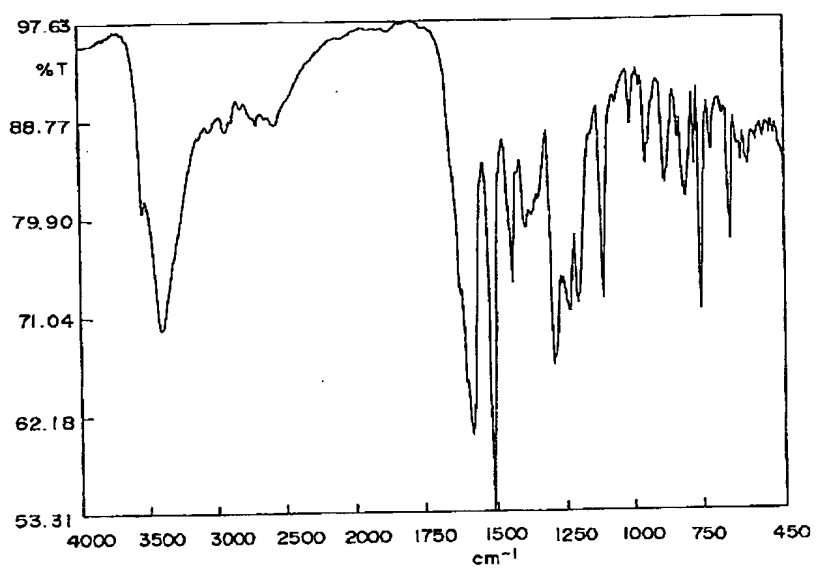
【図10】

図10.



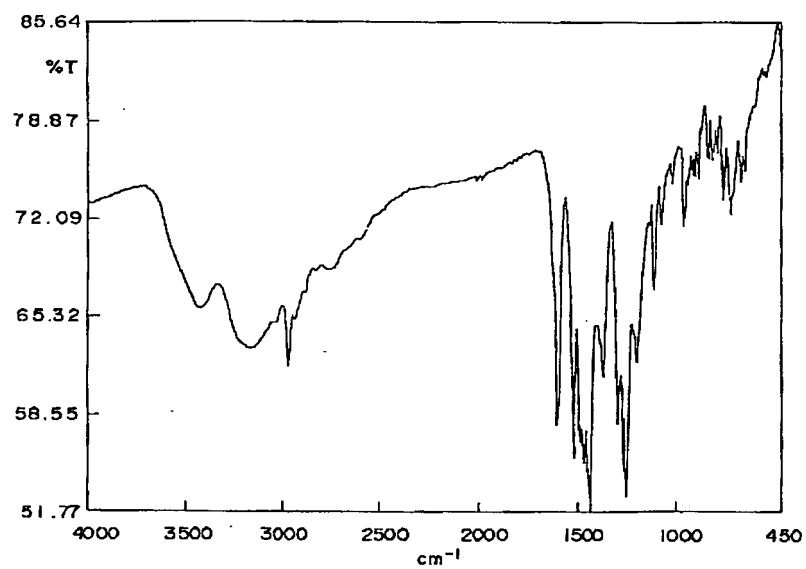
【図11】

図11.



【図12】

図12.



【図13】

図13.

